

01/26/05

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-199566

(43) 公開日 平成11年(1999) 7月27日

(51) Int.Cl.⁶
C 0 7 D 231/16
A 0 1 N 43/56
C 0 7 D 231/22
401/04 2 3 1

F I
C 0 7 D 231/16
A 0 1 N 43/56 D
C 0 7 D 231/22 Z
401/04 2 3 1

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願平10-83320

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月30日

(31) 優先権主張番号 特願平9-85124

(32) 優先日 平 9 (1997) 4 月 3 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平9-314916

(32) 優先日 平 9 (1997) 11 月 17 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号

(72) 発明者 岡田 至

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 富田 啓文

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72) 発明者 志賀 靖

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

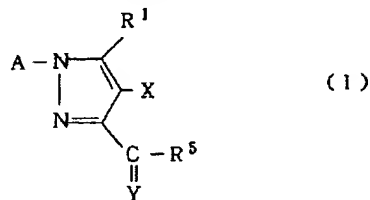
(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 1-置換-ピラゾール-3-カルボキサミド誘導体およびこれを有効成分とする殺菌剤

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 各種病原菌に対して高い防除効果を有する新規化合物を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (I)



(式中、Aは



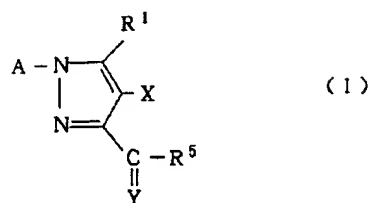
を示し、R¹ はC₁ ~C₄ のアルキル基またはC₁ ~C₄ のアルコキシ基を示し、R² , R³ , R⁴ , R⁶ , R⁷ およびR⁸ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、C₁ ~C₅ のアルキル基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、C₁ ~C₄ のアルコキシ基、C₁

~C₄ のハロアルコキシ基などを示し、Xはハロゲン原子を示し、Yは酸素原子または硫黄原子を示し、R⁵ はアミノ基、C₁ ~C₅ のアルキルアミノ基、C₂ ~C₄ のジアルキルアミノ基、ピロリジニル基、モルホリノ基などを示す。但し、R¹ がメトキシ基で、R⁵ がアルキルアミノ基を示す場合のアルキルアミノ基の炭素数は2 ~5である。) で表される1-置換-ピラゾール-3-カルボキサミド誘導体。

【特許請求の範囲】

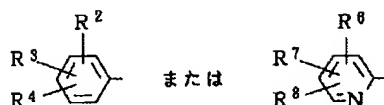
【請求項1】 下記一般式 (I)

【化1】



(式中、Aは

【化2】



を示し、 R^1 は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基または $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基を示し、 R^2 , R^3 , R^4 , R^6 , R^7 および R^8 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_5$ のアルキル基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ のハロアルコキシ基、 $C_2 \sim C_5$ のアルコキシカルボニル基、 $C_2 \sim C_5$ のアルキルカルバモイル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルチオ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルスルフィニル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルスルホニル基、アミノ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルアミノ基、 $C_2 \sim C_4$ のジアルキルアミノ基、 $C_2 \sim C_5$ のアルキルカルボニルアミノ基、 $C_2 \sim C_5$ のアルコキシカルボニルアミノ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルスルホニルアミノ基または置換基を有していても良いフェノキシ基を示し、Xはハロゲン原子を示し、Yは酸素原子または硫黄原子を示し、 R^5 はアミノ基、 $C_1 \sim C_5$ のアルキルアミノ基、 $C_2 \sim C_4$ のジアルキルアミノ基、ピロリジニル基、モルホリノ基、2, 6-ジメチルモルホリノ基、アリルアミノ基、プロパルギルアミノ基、メトキシアミノ基、メトキシプロピルアミノ基、2, 2, 2-トリフルオロエチルアミノ基、シアノメチルアミノ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルキルヒドラジノ基、アリルヒドラジノ基を示す。但し、 R^1 がメトキシ基で、 R^5 がアルキルアミノ基を示す場合のアルキルアミノ基の炭素数は2～5である。) で表される1-置換-ピラゾール-3-カルボキサミド誘導体。

【請求項2】 一般式 (I) における R^1 が、 $C_1 \sim C_2$ のアルキル基又はアルコキシ基であることを特徴とする請求項1記載の1-置換-ピラゾール-3-カルボキサミド誘導体。

【請求項3】 一般式 (I) における R^1 が、メトキシ基であることを特徴とする請求項1又は2記載の1-置換-ピラゾール-3-カルボキサミド誘導体。

【請求項4】 一般式 (I) における R^2 , R^3 および R^4 の1つ或いは R^6 , R^7 および R^8 の1つが、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_5$ のアルキル基、トリフルオロメチ

ル基、シアノ基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、 $C_1 \sim C_4$ のハロアルコキシ基から選ばれ、且つ、ピラゾール環との結合位のパラ位に置換している置換基であり、他の基が水素原子であることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の1-置換-ピラゾール-3-カルボキサミド誘導体。

【請求項5】 一般式 (I) における R^5 が、 $C_2 \sim C_4$ のアルキルアミノ基であることを特徴とする請求項1乃至4の何れかに記載の1-置換-ピラゾール-3-カルボキサミド誘導体。

【請求項6】 一般式 (I) における R^5 が、n-プロピルアミノ基であることを特徴とする請求項5に記載の1-置換-ピラゾール-3-カルボキサミド誘導体。

【請求項7】 一般式 (I) におけるXが、塩素原子又は臭素原子であることを特徴とする請求項1乃至6の何れかに記載の1-置換-ピラゾール-3-カルボキサミド誘導体。

【請求項8】 一般式 (I) におけるYが、酸素原子であることを特徴とする請求項1乃至7の何れかに記載の1-置換-ピラゾール-3-カルボキサミド誘導体。

【請求項9】 請求項1乃至8の何れかに記載の1-置換-ピラゾール-3-カルボキサミド誘導体を有効成分として含有することを特徴とする農園芸用殺菌剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規な1-置換-ピラゾール-3-カルボキサミド誘導体およびこれを有効成分として含有する農園芸用殺菌剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 農園芸分野では、各種病害の防除を目的とした様々な殺菌剤が開発され実用に供されている。しかしながら、従来汎用されている農園芸用殺菌剤は、殺菌効果、殺菌スペクトラムまたは残効性などの点において必ずしも満足すべきものではない。また、施用回数や施用薬量の低減などの要求も満足しているとはいえないものであった。

【0003】 また、従来汎用の農薬に対して抵抗性を獲得した病原菌の出現も問題となっている。例えば、野菜、果樹、花卉、茶、ムギ類およびイネ等の栽培において、様々な型の農薬、例えば、トリアゾール系、イミダゾール系、ピリミジン系、ベンズイミダゾール系、ジカルボキシイミド系、フェニルアミド系農薬等に抵抗性を獲得した種々の病原菌が各地で出現しており、これらの病原菌に起因する各種病害の防除が年々困難になっている。

【0004】 さらに、ジチオカルバメート系やフタルイミド系農薬等の様に病原菌が未だ抵抗性を獲得していない農薬もあるが、これらは一般に施用薬量や施用回数が多く、環境汚染などの観点から好ましいものではない。従って、従来汎用の農園芸用殺菌剤に抵抗性を獲得した

各種病原菌に対しても低薬量で十分な防除効果を示し、しかも環境への悪影響が少ない新規な殺菌剤の開発が切望されている。

【0005】一方、ピラゾールカルボキサミド誘導体は、ピラゾール環上の3個の置換基とカルボキサミド部分のアミノ基の種類により、それぞれ、殺虫、殺ダニ、除草活性あるいは医薬活性等の生理活性を有することが知られている。例えば1-フェニルピラゾール-3-カルボキサミド誘導体については、特開昭64-25763号には殺虫および殺ダニ活性を有するN-アルキル-1-フェニルピラゾール-3-カルボキサミド誘導体が報告されている。除草剤の薬害軽減作用を有する物質として、特開昭63-91373号には、N-アルキル-4-ハロゲン-5-非置換-1-フェニルピラゾール-3-カルボキサミド誘導体が；特開平1-283274号公報には、N-アルキル-4-非置換-5-アルキル-1-フェニルピラゾール-3-カルボキサミド誘導体が；また、特開昭63-115867号にはN-アルキル-4-非置換-1, 5-ジフェニルピラゾール-3-カルボキサミド誘導体が記載されているが、これらは殺菌活性については全く記載していない。また、除草活性を有するN-アルキル-4-ハロゲン-1, 5-ジフェニルピラゾール-3-カルボキサミドが特開平8-12654号公報に記載されているが殺菌活性については全く記載されていない。

【0006】さらに、医薬活性を有するN-アルキル-4-非置換-5-アルコキシ-1-フェニルピラゾール-3-カルボキサミド誘導体が薬学雑誌、97巻、719頁(1977)およびJournal of Medical Chemistry、20巻、80頁(1977)に記載されているが農薬活性については全く記載されていない。また、名古屋市立大学薬学部研究年報、29巻、25頁(1981)には、鎮痛作用を有する物質の探索のためN-メチル-4-ブromo-5-メトキシ-1-フェニルピラゾール-3-カルボキサミドを合成したが、この化合物は、鎮痛作用が認められなかったことが記載されている。この化合物の農薬活性については全く記載されていない。以上述べた様に殺菌活性を有する1-フェニルピラゾール-3-カルボキサミド誘導体については全く報告がない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の農園芸用殺菌剤に抵抗性を示す各種病原菌に対しても高い防除効果を示し、かつ、残留毒性や環境汚染等の問題が軽減された安全性の高い、農園芸用殺菌剤の有効成分として有用な化学物質を提供することにある。

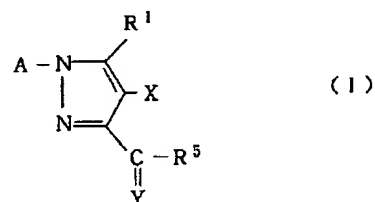
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は上記の課題を解決すべく鋭意努力した結果、下記の式で示される新規な1-置換-ピラゾール-3-カルボキサミド誘導体

が上記の特徴を有する化合物であることを見だし、本発明を完成するに至った。すなわち本発明の要旨は、下記一般式(I)

【0009】

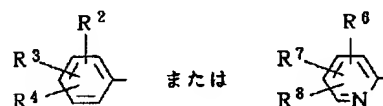
【化3】



【0010】(式中、Aは

【0011】

【化4】



【0012】を示し、R¹はC₁～C₄のアルキル基またはC₁～C₄のアルコキシ基を示し、R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷およびR⁸はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、C₁～C₅のアルキル基、トリフルオロメチル基、ニトロ基、シアノ基、C₁～C₄のアルコキシ基、C₁～C₄のハロアルコキシ基、C₂～C₅のアルコキシカルボニル基、C₂～C₅のアルキルカルバモイル基、C₁～C₄のアルキルチオ基、C₁～C₄のアルキルスルフィニル基、C₁～C₄のアルキルスルホニル基、アミノ基、C₁～C₄のアルキルアミノ基、C₂～C₄のジアルキルアミノ基、C₂～C₅のアルキルカルボニルアミノ基、C₂～C₅のアルコキシカルボニルアミノ基、C₁～C₄のアルキルスルホニルアミノ基または置換基を有していても良いフェノキシ基を示し、Xはハロゲン原子を示し、Yは酸素原子または硫黄原子を示し、R⁵はアミノ基、C₁～C₅のアルキルアミノ基、C₂～C₄のジアルキルアミノ基、ヒロリジニル基、モルホリノ基、2, 6-ジメチルモルホリノ基、アリルアミノ基、プロパルギルアミノ基、メトキシアミノ基、メトキシプロピルアミノ基、2, 2, 2-トリフルオロエチルアミノ基、シアノメチルアミノ基、C₁～C₄のアルキルヒドラジノ基、アリルヒドラジノ基を示す。ただし、R¹がメトキシ基で、R⁵がアルキルアミノ基を示す場合のアルキルアミノ基の炭素数は2～5である。)で表される1-置換-ピラゾール-3-カルボキサミド誘導体およびこの誘導体を有効成分として含有する農園芸用殺菌剤に存する。

【0013】以下、本発明を詳細に説明する。一般式(I)で表される本発明の化合物の置換基R¹は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等のC₁～C₄の直鎖、分岐

鎖もしくは環状のアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等の $C_1 \sim C_4$ の直鎖もしくは分岐鎖アルコキシ基を示す。 R^1 としては、 $C_1 \sim C_2$ のアルキル基、具体的にはメチル基、エチル基、メトキシ基等が好ましく、特に好ましくはメトキシ基である。

【0014】 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 および R^8 はそれぞれ独立に水素原子；フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子のハロゲン原子；メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソアミル基等の $C_1 \sim C_5$ の直鎖、分岐鎖もしくは環状アルキル基；トリフルオロメチル基；ニトロ基；シアノ基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等の $C_1 \sim C_4$ の直鎖もしくは分岐鎖アルコキシ基；ジフルオロメトキシ基、トリフルオロメトキシ基、2-フルオロエトキシ基、2-クロロエトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエトキシ基、2, 2, 2-トリクロロエトキシ基、3-クロロプロポキシ基、3-ブromoプロポキシ基、3, 3, 3-トリフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロポキシ基、2, 2, 3, 3-ペンタフルオロプロポキシ基、2, 2-ジクロロ-3, 3, 3-トリフルオロプロポキシ基、1, 3-ジフルオロ-2-プロポキシ基、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロポキシ基、3, 3, 3-トリクロロプロポキシ基、4-クロロブトキシ基、4, 4, 4-トリフルオロブトキシ基、3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブトキシ基等の $C_1 \sim C_4$ の直鎖もしくは分岐鎖ハロアルコキシ基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニル基等の $C_2 \sim C_5$ の直鎖もしくは分岐鎖アルコキシカルボニル基；メチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、*n*-プロピルカルバモイル基、イソプロピルカルバモイル基、*n*-ブチルカルバモイル基、イソブチルカルバモイル基、*sec*-ブチルカルバモイル基、*tert*-ブチルカルバモイル基等の $C_2 \sim C_5$ の直鎖もしくは分岐鎖のアルキルカルバモイル基；メチルチオ基、エチルチオ基、*n*-プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基、*tert*-ブチルチオ基等の $C_1 \sim C_4$ の直鎖もしくは分岐鎖アルキルチオ基；メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、*n*-プロピルスルフィニル基、イソプロピルスルフィニル基、*n*-ブチルスルフィニル基、イ

ソブチルスルフィニル基、*sec*-ブチルスルフィニル基、*tert*-ブチルスルフィニル基等の $C_1 \sim C_4$ の直鎖もしくは分岐鎖アルキルスルフィニル基；メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、*n*-プロピルスルホニル基、イソプロピルスルホニル基、*n*-ブチルスルホニル基、イソブチルスルホニル基、*sec*-ブチルスルホニル基、*tert*-ブチルスルホニル基等の $C_1 \sim C_4$ の直鎖もしくは分岐鎖アルキルスルホニル基；アミノ基；メチルアミノ基、エチルアミノ基、*n*-プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、*n*-ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、*sec*-ブチルアミノ基、*tert*-ブチルアミノ基等の $C_1 \sim C_4$ の直鎖もしくは分岐鎖アルキルアミノ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、メチルプロピルアミノ基等の $C_2 \sim C_4$ の直鎖もしくは分岐鎖ジアルキルアミノ基；アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ブチリルアミノ基等の $C_2 \sim C_5$ の直鎖もしくは分岐鎖アルキルカルボニルアミノ基；メトキシカルボニルアミノ基、エトキシカルボニルアミノ基、プロポキシカルボニルアミノ基等の $C_2 \sim C_5$ の直鎖もしくは分岐鎖アルコキシカルボニルアミノ基；メチルスルホニルアミノ基、エチルスルホニルアミノ基、プロピルスルホニルアミノ基、ブチルスルホニルアミノ基等の $C_1 \sim C_4$ の直鎖もしくは分岐鎖アルキルスルホニルアミノ基；メチル基、エチル基等のアルキル基または塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換されても良いフェノキシ基等を示す。 X はハロゲン原子で、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を示す。 X としては特に塩素原子又は臭素原子が好ましい。 Y は酸素原子または硫黄原子を示す。特に、 R^2 、 R^3 及び R^4 の中の1つ或いは R^6 、 R^7 および R^8 の中の1つが、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ハロアルコキシ基特にトリフルオロメトキシ基から選ばれ、且つ、ピラゾール環との結合位のパラ位に結合している置換基であることが好ましい。

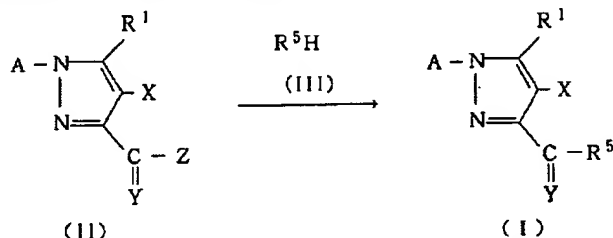
【0015】 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 および R^8 の残りの基は水素原子であることが好ましい。 R^5 はアミノ基；メチルアミノ基、エチルアミノ基、*n*-プロピルアミノ基、イソプロピルアミノ基、シクロプロピルアミノ基、*n*-ブチルアミノ基、イソブチルアミノ基、*sec*-ブチルアミノ基、*tert*-ブチルアミノ基、*n*-アミルアミノ基、イソアミルアミノ基、*tert*-アミルアミノ基等の $C_1 \sim C_5$ の直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキルアミノ基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、メチルプロピルアミノ基等の $C_2 \sim C_4$ のジアルキルアミノ基；ピロリジニル基；モルホリノ基；2, 6-ジメチルモルホリノ基；アリルアミノ基；プロパルギルアミノ基；メトキシアミノ基；メトキシプロピルアミノ基；2, 2, 2-トリフルオロエチルアミノ基；シアノメチルアミノ基；メチルヒドラ

ジノ基、エチルヒドラジノ基、プロピルヒドラジノ基、ブチルヒドラジノ基等の $C_1 \sim C_4$ の直鎖もしくは分岐鎖アルキルヒドラジノ基；アリルヒドラジノ基を示す。 R^5 としては、好ましくは $C_2 \sim C_4$ のアルキルアミノ基であり、特に好ましくはプロピルアミノ基である。又、 R^1 がメトキシ基で R^5 がアルキルアミノ基の場合、アルキルアミノ基の炭素数は2～5であり、特に炭

素数2～4のアルキルアミノ基であることが好ましい。前記一般式(I)で表される本発明の化合物は、新規化合物であって、例えば下記反応式に従って製造することができる。

【0016】

【化5】



【0017】(上記式中、A、 R^1 、 R^5 、XおよびYは前記一般式(I)で定義したおりであり、Zは塩素原子、臭素原子、水酸基、メトキシ基、エトキシ基またはプロポキシ基を示す)

上記一般式(II)において、Zが塩素原子、臭素原子の化合物を出発物質とする場合には、溶媒としてベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素；水；酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類；またはテトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジオキサン、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンまたはジメチルスルホキシド等の極性溶媒等を用い、 $0^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0^\circ\text{C} \sim 5^\circ\text{C}$ で、塩基の存在下反応を行うことが出来る。塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ピリジンまたはトリエチルアミン等を用いることが出来る。

【0018】また、一般式(II)において、Zが水酸基、メトキシ基、エトキシ基、またはプロポキシ基である場合には、溶媒の非存在下、または、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、等のアルコール溶媒中で $5 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 80^\circ\text{C}$ で反応を行うことが出来る。反応後、目的物である一般式(I)で表される化合物を単離するには、水に溶解する溶媒を用いた場合は、減圧下溶媒を留去し、水を加えた後、水に不溶のベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；クロロホルム、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素等；酢酸エチル等のエステル類で抽出し、飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウム等の乾燥剤で乾燥し、減圧下で溶媒を留去すれば良い。水に不溶の溶媒を用いた場合は、反応混合物に水を加えた後分液し、有機相を飽和食塩水で洗浄後、無水硫酸ナトリウム等の乾燥剤で乾燥後減圧下で溶媒を留去すれば良い。

【0019】溶媒留去後得られた残渣はそのままでも十分純品であることもあるが、不純な場合には目的物を余り溶解しないヘキサン、ヘプタン等の炭化水素で洗浄す

るか、再結晶またはカラムクロマトグラフィーで精製すれば純品が得られる。なお、一般式(II)で表される化合物は、例えばJournal of Chemical Society, 3262頁(1958)、Journal of Chemical Society, 2769頁(1961)、Annalen Der Chemie, 716巻, 160頁(1968)、特開昭63-91373号公報および特開平1-283274号公報；薬学雑誌, 97巻, 719頁(1979)及びJournal of Medical Chemistry, 20巻, 80頁(1977)に記載された方法に準じて合成することができる。

【0020】一般式(I)で示される本発明化合物は、いもち病菌、さび病菌、べと病菌、疫病菌等の各種植物病原菌に対して高い殺菌効果を有しており、農園芸用殺菌剤の有効成分として稲、麦類等の穀物、果樹、蔬菜類の病害防除に有用である。もっとも、本発明の化合物の防除対象となる作物及び植物病原菌は上記に例示したものに限定されることはない。

【0021】一般式(I)で示される本発明化合物を農園芸用の殺菌剤として使用する場合には、単独で用いてもよいが、通常は当業界で汎用される農薬補助剤を加えた組成物として用いるのが好ましい。農園芸用殺菌剤の剤型は特に限定されないが、例えば乳剤、水和剤、粉剤、フロアブル剤、細粒剤、粒剤、錠剤、油剤、噴霧剤、煙霧剤等の形態とすることが好適である。上記の化合物の1種又は2種以上を有効成分として配合することができる。

【0022】農園芸用殺菌剤を製造するために用いられる農薬補助剤は例えば、農園芸用殺菌剤の効果の向上、安定化、分散性の向上等の作用を有する物質で、たとえば、担体(希釈剤)、展着剤、乳化剤、湿展剤、分散剤、崩壊剤等を用いることができる。液体担体としては、例えば水；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；メタノール、ブタノール、グリコール等のアルコール類；アセトン等のケトン類；ジメチルホルムアミド等

のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；メチルナフタレン；シクロヘキサン；動植物油；または脂肪酸等を挙げることができる。また、固体担体としては、例えばクレー、カオリン、タルク、珪藻土、シリカ、炭酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、長石、石英、アルミナ、鋸屑、ニトロセルロース、デンプン、アラビアゴム等が挙げられる。

【0023】乳化剤、分散剤としては通常の界面活性剤を使用することが出来、例えば、高級アルコール硫酸ナトリウム、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ラウリルベタイン等の陰イオン系界面活性剤；陽イオン系界面活性剤；非イオン系界面活性剤；または両性イオン系界面活性剤等を用いることが出来る。また、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル等の展着剤；ジアルキルスルホサクシネート等の湿展剤；カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール等の固着剤；リグニンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等の崩壊剤を用いることができる。

【0024】本発明の農園芸用殺菌剤の有効成分である一般式(I)の化合物の含有量は、0.1～99.5%の範囲から選ばれる。製剤形態、施用方法等の種々の条件により適宜決定すればよいが、例えば、粉剤では約0.5～20重量%程度、好ましくは1～10重量%、水和剤では約1～90重量%程度、好ましくは10～80重量%、乳剤では約1～90重量%程度、好ましくは10～40重量%、フロアブル剤では約1～90重量%程度、好ましくは10～50重量%程度の有効成分を含有するように製造することが好適である。

【0025】例えば、乳剤の場合、有効成分である一般式(I)の化合物に対して溶剤および界面活性剤等を混合して乳剤原液を製造することが出来、さらにこの原液を使用に際して所定濃度に水で希釈して施用する。フロアブル剤の場合、有効成分である一般式(I)の化合物に対して水および界面活性剤等を混合して原液を製造することが出来、さらにこの原液を使用に際して所定濃度に水で希釈して施用する。水和剤の場合、有効成分の一般式(I)の化合物、固形担体および界面活性剤等を混合して製造し、さらに使用に際して所定濃度に水で希釈して施用する。粉剤の場合、有効成分の一般式(I)の化合物、固形担体等を混合してそのまま施用することができ、粒剤の場合には、有効成分の一般式(I)の化合物、固形担体および界面活性剤等を混合して造粒することにより製造し、そのまま施用することが出来る。もっとも、上記の各製剤形態の製造方法は上記のものに限定されることなく、有効成分の種類や施用目的等に応じて当業者が適宜選択することができるものである。

【0026】本発明の農園芸用殺菌剤には、有効成分である一般式(I)の化合物の活性を損なわない限り、他

の殺菌剤、殺虫剤、殺ダニ剤、除草剤、昆虫生育調整剤、肥料、土壌改良剤等の任意の有効成分を配合してもよい。本発明の農園芸用殺菌剤の施用方法は特に限定されるものではなく、茎葉散布、水面施用、土壌処理、種子処理等のいずれの方法でも施用することが出来る。例えば、茎葉散布の場合、5～1000ppm、好ましくは10～500ppmの濃度範囲の溶液を10アール当たり100～200L(liter)程度の施用量で用いることができる。水面施用の場合の施用量は通常、有効成分が5～15%の粒剤では10アール当たり1～10kgである。土壌処理の場合、5～1000ppmの濃度範囲の溶液を1m²当たり1～10L程度の施用量で用いることができる。種子処理の場合、種子重量1kg当たり10～1000ppmの濃度範囲の溶液を10～100ml程度施用処理することができる。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例および試験例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

<実施例1> N-n-プロピル-4-ブromo-1-(4-クロロフェニル)-5-メチルピラゾール-3-カルボキサミドの合成

4-ブromo-1-(4-クロロフェニル)-5-メチルピラゾール-3-カルボン酸3.16gと塩化チオニル4mlを混合し、1時間加熱還流した。未反応の塩化チオニルを減圧下留去後、残渣をトルエン10mlに溶解した。この溶液をn-プロピルアミン0.59gおよびトリエチルアミン1.01gのトルエン10ml溶液中に0～10℃で滴下した。滴下後室温で2時間攪拌した後、反応液を氷水に注ぎ、トルエンで抽出した。トルエン相を水、飽和食塩水の順で洗浄し、無水硫酸ナトリウムを添加して乾燥後、トルエンを減圧下に留去した。残渣をヘキサンで洗浄し、表-1記載の化合物(No. 9)2.86gを得た。融点は121～122℃であった。

【0028】<実施例2> N-n-プロピル-4-クロロ-1-(4-クロロフェニル)-5-エチルピラゾール-3-カルボキサミドの合成

4-クロロ-1-(4-クロロフェニル)-5-エチルピラゾール-3-カルボン酸エチル3.15gとn-プロピルアミン2.95gをメタノール25ml中に溶解し、室温で32時間攪拌した。反応液を減圧下濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、表-1記載の化合物(No. 24)2.89gを得た。融点は98～99℃であった。

【0029】<実施例3> N-n-プロピル-4-クロロ-1-(4-シアノフェニル)-5-メトキシピラゾール-3-カルボキサミドの合成

4-クロロ-1-(4-シアノフェニル)-5-メトキシピラゾール-3-カルボン酸エチル3.06gとn-

プロピルアミン11.8gをメタノール30ml中に加え、室温で40時間攪拌した。反応が進行するにつれてだんだん溶解してきた。反応液を減圧下濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、表-1記載の化合物(No. 97) 2.51gを得

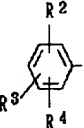




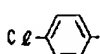
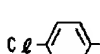
た。融点は120~121℃であった。

<実施例4>実施例1、2又は3の方法に準じて表-1、2及び3記載の化合物を得た。

【0030】

【表1】

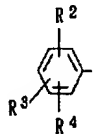









表 - 1

化合物 No.	R ¹		X	R ⁵	融点m.p. (°C) 屈折率n _D (°C)
1	CH ₃		Br	NHCH ₃	mp. 130-131
2	CH ₃		Br	NHC ₃ H _{7-n}	91-93
3	CH ₃		Br	NHC ₃ H _{7-i}	100-101
4	CH ₃		Br	NHC ₄ H _{9-t}	107-108
5	CH ₃		Cl	NH ₂	193-195
6	CH ₃		Br	NHCH ₃	169-170

【0031】

【表2】

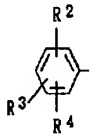










表 - 1 (続き)

化合物 No.	R ¹		X	R ⁵	融点m.p. (°C) 屈折率n _D (°C)
7	CH ₃		Br	NHC ₂ H ₅	m.p. 160-161
8	CH ₃		Cl	NHC ₃ H _{7-n}	107-109
9	CH ₃		Br	NHC ₃ H _{7-n}	121-122
10	CH ₃		Br	NHC ₃ H _{7-i}	111-112
11	CH ₃		Cl	NH- 	155-156
12	CH ₃		Br	NHC ₄ H _{9-n}	85-86
13	CH ₃		Br	NHC ₄ H _{9-s}	107-108
14	CH ₃		Br	NHCH ₂ CH=CH ₂	125-126

【表3】

【0032】

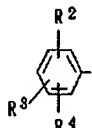
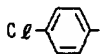

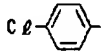
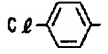
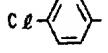
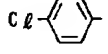
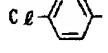
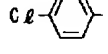
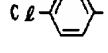
表 - 1 (続き)

化合物 No.	R ¹		X	R ⁵	融点m.p. (°C) 屈折率n _D (°C)
15	CH ₃		Br	NHCH ₂ C≡CH	m.p. 101-102
16	CH ₃		Cl	NHOCH ₃	164-166
17	CH ₃		Cl	NH(CH ₂) ₃ OCH ₃	95-96
18	CH ₃		Cl	NHCH ₂ CF ₃	172-174
19	CH ₃		Br	N(CH ₃) ₂	130-131
20	CH ₃		Br		156-159
21	CH ₃		Br	N(C ₂ H ₅) ₂	90-92
22	CH ₃		Br		108-109

【表4】

【0033】

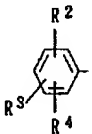








表 - 1 (続き)

化合物 No	R ¹		X	R ⁵	融点m.p. (°C) 屈折率n _D (°C)
23	CH ₃		Br		n _D 1.5719(24)
24	C ₂ H ₅		Cℓ	NHC ₃ H _{7-n}	m.p. 98-99
25	n-C ₃ H ₇		Cℓ	NHC ₃ H _{7-n}	108-110
26	n-C ₃ H ₇		Cℓ	NHCH ₂ CF ₃	135-136
27	i-C ₃ H ₇		Cℓ	NHCH ₃	109-110
28	i-C ₃ H ₇		Cℓ	NHC ₂ H ₅	118-120
29	i-C ₃ H ₇		Cℓ	NHC ₃ H _{7-n}	92-94
30	n-C ₄ H ₉		Cℓ	NHC ₃ H _{7-n}	74-76

【表5】

【0034】

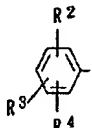

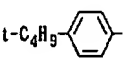
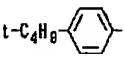


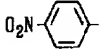
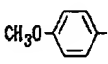
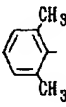
表 - 1 (続 き)

化合物 No	R ¹		X	R ⁵	融点 m. p. (°C) 屈折率 n _D (°C)
31	i-C ₄ H ₉	Cℓ- 	Cℓ	NHC ₃ H ₇ -n	m. p. 100-101
32	s-C ₄ H ₉	Cℓ- 	Cℓ	NHC ₃ H ₇ -n	49-50
33	t-C ₄ H ₉	Cℓ- 	Cℓ	NHCH ₃	154-155
34	t-C ₄ H ₉	Cℓ- 	Cℓ	NHC ₃ H ₇ -n	162-163
35	CH ₃	CH ₃ - 	Br	NHC ₃ H ₇ -n	99-100
36	CH ₃	CH ₃ - 	Br	NHC ₄ H ₉ -n	45-46
37	CH ₃	CH ₃ - 	Br	NHC ₄ H ₉ -i	71-72
38	CH ₃	CH ₃ - 	Br	NHC ₅ H ₁₁ -n	n _D 1.5718(25)

【表 6】

【0035】

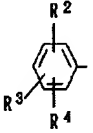


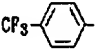
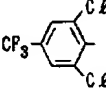
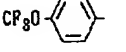
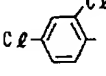



表 - 1 (続き)

化合物 No.	R ¹		X	R ⁵	融点m.p. (°C) 屈折率n _D (°C)
39	CH ₃		Br	NHC ₃ H ₇ -n	m.p. 90-92
40	CH ₃		Br	NHC ₃ H ₇ -n	156-157
41	CH ₃		Br	NHC ₄ H ₉ -s	104-105
42	CH ₃		Br	NHC ₃ H ₇ -n	87-88
43	CH ₃		Br	NHC ₃ H ₇ -n	n _D 1.5810(25)
44	CH ₃		Br	NHC ₃ H ₇ -n	m.p. 155-158
45	CH ₃		Cl	NHC ₃ H ₇ -n	88-89
46	CH ₃		Cl	NHC ₃ H ₇ -n	n _D 1.5542(24)

【0036】

【表7】

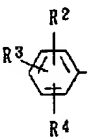













表 - 1 (続き)

化合物 No	R ¹		X	R ⁵	融点m.p. (°C) 屈折率n _D (°C)
47	CH ₃		Cl	NHC ₃ H ₇ n	m.p. 93-94
48	CH ₃		Cl	NHC ₃ H ₇ n	123-124
49	CH ₃		Cl	NHC ₃ H ₇ n	146-147
50	CH ₃		Cl	NHC ₃ H ₇ n	82-84
51	CH ₃		Cl	NHC ₃ H ₇ n	115-116
52	CH ₃		Cl	NHC ₃ H ₇ n	112-113
53	CH ₃		Cl	NHC ₃ H ₇ n	n _D 1.5450(24)
54	CH ₃		Cl	NHC ₃ H ₇ n	1.5660(24)
55	CH ₃		Cl	NHC ₃ H ₇ n	m.p. 87-88

【0037】

【表8】

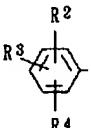













表 - 1 (続き)

化合物 No.	R ¹		X	R ⁵	融点m. p. (°C) 屈折率n _D (°C)
56	CH ₃	i-C ₃ H ₇ - 	C ₂	NHC ₃ H ₇ -n	124-125
57	CH ₃	C ₂ H ₅ - 	C ₂	NHC ₃ H ₇ -n	85-88
58	CH ₃	n-C ₃ H ₇ - 	C ₂	NHC ₃ H ₇ -n	86-88
59	CH ₃	I- 	C ₂	NHC ₃ H ₇ -n	132-133
60	CH ₃	i-C ₃ H ₇ O- 	C ₂	NHC ₃ H ₇ -n	90-91
61	CH ₃	 -O- 	C ₂	NHC ₃ H ₇ -n	92-94
62	CH ₃	CH ₃ -  -O- 	C ₂	NHC ₃ H ₇ -n	101-102
63	CH ₃	C ₂ -  -O- 	C ₂	NHC ₃ H ₇ -n	116-117
64	CH ₃	n-C ₃ H ₇ NHC(=O)- 	C ₂	NHC ₃ H ₇ -n	119-121
65	CH ₃	C ₂ H ₅ OC(=O)- 	C ₂	NHC ₃ H ₇ -n	94-95

【0038】

【表9】

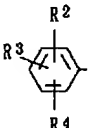









表 - 1 (続き)

化合物 No	R ¹		X	R ⁵	融点m.p. (°C) 屈折率n _D (°C)
66		Cℓ- 	Cℓ	NHC ₂ H ₅	146-148
67		Cℓ- 	Cℓ	NHC ₃ H _{7-n}	118-120
68		Cℓ- 	Cℓ	NHC ₄ H _{9-n}	112-113
69	CH ₃	Cℓ- 	Cℓ	NHC ₃ H _{7-n}	106-107
70	CH ₃	Br- 	Br	NHC ₃ H _{7-n}	119-120
71	CH ₃	Br- 	Br	NHC ₄ H _{9-n}	95-96
72	CH ₃	CH ₃ S-C(=O)- 	Cℓ	NHC ₃ H _{7-n}	133-135
73	CH ₃	Br- 	Cℓ	NHC ₂ H ₅	174-175
74	CH ₃	Br- 	Cℓ	NHC ₄ H _{9-n}	82-83
75	CH ₃	CH ₃ - 	Cℓ	NHC ₃ H _{7-n}	84-86

【0039】

【表10】

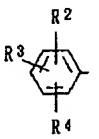
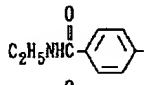
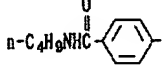
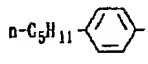
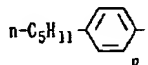
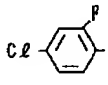
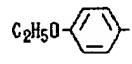
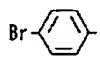
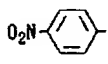
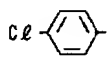
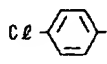
表 - 1 (続き)

化合物 No.	R ¹		X	R ⁵	融点m.p. (°C) 屈折率n _D (°C)
76	CH ₃ O		C ₂	NHC ₃ H ₇ n	1.5733(23)
77	CH ₃ O	C ₂ - 	C ₂	NHC ₃ H ₇ n	118-119
78	CH ₃ O	CH ₃ - 	C ₂	NHC ₃ H ₇ n	81-83
79	CH ₃ O	CF ₃ - 	C ₂	NHC ₃ H ₇ n	88-89
80	C ₂ H ₅ O	C ₂ - 	C ₂	NHC ₃ H ₇ n	116-117
81	i-C ₃ H ₇ O	C ₂ - 	C ₂	NHC ₃ H ₇ n	115-118
82	CH ₃ O	CH ₃ - 	C ₂	NHC ₂ H ₅	110-111
83	CH ₃ O	CH ₃ - 	C ₂	NHC ₄ H ₉ n	86-87
84	CH ₃	NC- 	C ₂	NHC ₃ H ₇ n	146-147

【0040】

【表11】

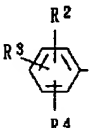










表 - 1 (続き)

化合物 No.	R ¹		X	R ⁵	融点m.p. (°C) 屈折率n _D (°C)
85	CH ₃		Cℓ	NHC ₂ H ₅	151-153
86	CH ₃		Cℓ	NHC ₄ H ₉ -n	110-112
87	CH ₃		Cℓ	NHC ₈ H ₇ -n	50-52
88	CH ₃		Cℓ	NHC ₃ H ₇ -i	51-53
89	CH ₃		Cℓ	NHC ₃ H ₇ -n	94-95
90	CH ₃		Cℓ	NHC ₃ H ₇ -n	126-127
91	CH ₃ O		Cℓ	NHC ₃ H ₇ -n	115-116
92	CH ₃ O		Cℓ	NHC ₃ H ₇ -n	134-135
93	CH ₃ O		Cℓ	NHCH ₂ CN	159-160
94	CH ₃ O		Cℓ	NHNHCH ₂ CH=CH ₂	70-72

【0041】

【表12】

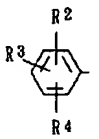
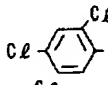

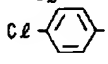
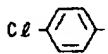
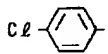
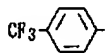
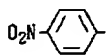
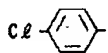
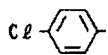
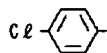
表 - 1 (続き)

化合物 No.	R ¹		X	R ⁵	融点m. p. (°C) 屈折率n _D (°C)
95	CH ₃ O	C ₂ 	C ₂	NHNHC ₂ H ₅	77-78
96	C ₂ H ₅	C ₂ 	C ₂	NHC ₄ H ₉ -t	126-128
97	CH ₃ O	NC 	C ₂	NHC ₈ H ₁₇ -n	120-121
98	CH ₃	C ₂ 	C ₂	NHC ₄ H ₉ -t	108-110
99	CH ₃	C ₂ 	Br	NHC ₄ H ₉ -t	146-147
100	CH ₃	 C ₂	Br	NHC ₄ H ₉ -t	157-159
101	CH ₃	CH ₃ 	Br	NHC ₄ H ₉ -t	134-135
102	CH ₃	 CH ₃	C ₂	NHC ₄ H ₉ -t	147-149
103	CH ₃	t-C ₄ H ₉ 	Br	NHC ₄ H ₉ -t	189-191
104	CH ₃	F 	C ₂	NHC ₄ H ₉ -t	112-113

【0042】

【表13】

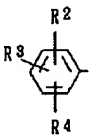

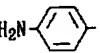
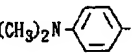
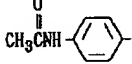
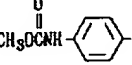
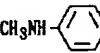
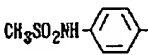

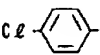
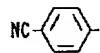
表 - 1 (続き)

化合物 No.	R ¹		X	R ⁵	融点m.p. (°C) 屈折率n _D (°C)
105	CH ₃		Cl	NHC ₄ H ₉ -t	1.5440(24.5)
106	CH ₃		Br	NHC ₄ H ₉ -t	190-191
107	n-C ₃ H ₇		Cl	NHC ₄ H ₉ -t	132-133
108	i-C ₃ H ₇		Cl	NHC ₄ H ₉ -t	109-110
109	t-C ₄ H ₉		Cl	NHC ₄ H ₉ -t	229-230
110	CH ₃		Cl	NHC ₄ H ₉ -t	132-134
111	CH ₃ O		Cl	NHC ₄ H ₉ -t	98-100
112	CH ₃ O		Cl	NHC ₄ H ₉ -t	91-93
113	CH ₃ O		Cl	NHNHC ₄ H ₉ -t	100-102
114	C ₂ H ₅		Br	NHC ₄ H ₉ -t	118-120

【0043】

【表14】

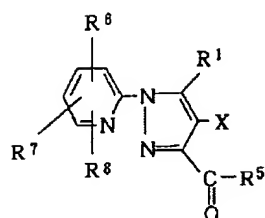
表 - 1 (続き)

化合物 No	R ¹		X	R ⁵	融点m.p. (°C) 屈折率n _D (°C)
115	CH ₃ O		Cl	NHC ₃ H ₇ -n	103-105
116	CH ₃		Br	NHC ₃ H ₇ -n	155-157
117	CH ₃		Br	NHC ₃ H ₇ -n	100-102
118	CH ₃		Br	NHC ₃ H ₇ -n	140-142
119	CH ₃		Br	NHC ₃ H ₇ -n	142-144
120	CH ₃		Br	NHC ₃ H ₇ -n	119-121
121	CH ₃		Br	NHC ₃ H ₇ -n	115-117
122	CH ₃		I	NHC ₃ H ₇ -n	132-134
123	CH ₃		I	NHC ₄ H ₉ -l	131-133
124	CH ₃ O		Br	NHC ₃ H ₇ -n	133-134

【0044】

【表15】

表 - 2



化合物 No	R ¹		X	R ⁵	融点m.p. (°C)
125	CH ₃		Cl	NHC ₃ H ₇ -n	172-173
126	CH ₃ O		Cl	NHC ₃ H ₇ -n	98-100
127	CH ₃ O		Cl	NHC ₄ H ₉ -t	100-102
128	CH ₃ O		Cl	NHC ₃ H ₇ -n	122-123
129	CH ₃ O		Cl	NHC ₃ H ₇ -n	173-174
130	CH ₃ O		Cl	NHC ₄ H ₉ -t	88-90

【0045】

【表16】

表 - 3

化合物 No.	R ¹		X	R ⁵	融点m.p. (°C)
131	CH ₃		Cl	NHC ₃ H ₇ -n	123-125
132	CH ₃		Cl	NHC ₃ H ₇ -n	132-133

【0046】以下、本発明の化合物を有効成分として含む農園芸用殺菌剤の製剤例を示すが、本発明の農園芸用剤の形態は下記のものに限定されることはない。なお、化合物No. は表-1、2及び3の化合物No. に対応する。

＜製造例1＞ 水和剤

本発明の化合物No. 9を20重量部、カープレックス#80（ホワイトカーボン、塩野義製薬株式会社、商品名）20重量部、STカオリンクレー（カオリナイト、土屋カオリン社、商品名）52重量部、ソルポール9047K（アニオン性界面活性剤、東邦化学株式会社、商品名）5重量部、ルノックスP65L（アニオン性界面活性剤、東邦化学株式会社、商品名）3重量部を配合し、均一に混合粉碎して、有効成分20重量%の水和剤を得た。

【0047】＜製造例2＞ 粉剤

本発明の化合物No. 9を2重量部、クレー（日本タルク社製）93重量部、カープレックス#80（ホワイトカーボン、塩野義製薬株式会社、商品名）5重量部を均一に混合粉碎して、有効成分2重量%の粉剤を製造した。

【0048】＜製造例3＞ 乳剤

本発明の化合物No. 24を20重量部、キシレン35重量部およびジメチルホルムアミド30重量部からなる混合溶媒に溶解し、これらにソルポール3005X（非イオン性界面活性剤とアニオン性界面活性剤の混合物、東邦化学株式会社、商品名）15重量部を加えて、有効

成分20重量%の乳剤を得た。

【0049】＜製造例4＞ フロアブル剤

本発明の化合物No. 17を30重量部、ソルポール9047K 5重量部、ソルボンT-20（非イオン性界面活性剤、東邦化学株式会社、商品名）3重量部、エチレングリコール8重量部および水44重量部をダイノミル（シンマルエンタープライゼス社製）で湿式粉碎し、このスラリー状混合物に1重量%キサントガム（天然高分子）水溶液10重量部を加え、良く混合粉碎して、有効成分20重量%のフロアブル剤を得た。

＜試験例1＞ イネいもち病に対する殺菌効果

直径6cmの樹脂製ポットで1ポット当たり10株のイネ（品種：アキニシキ）を育成した。製剤例3の処方に従って製剤した本発明の農園芸用殺菌剤（乳剤）を水で所定濃度に希釈し、上記のイネ（3～4葉期）に1ポット当たり10mlの割合で茎葉散布した。散布した薬液を風乾した後のイネに、オートミール培地で培養したイネいもち病菌（*Magnaporthe grisea*）の孢子懸濁液（ 5.0×10^5 孢子/ml）を噴霧接種し、25℃の温室に24時間保った。その後、温室内（22～25℃）で7日間放置し、出現した病斑面積率を測定し、下式により防除価を算出した。結果を表-4に示す。なお、化合物No. は表-1～3の化合物No. に対応する。

【0050】

【数1】

(無処理区1葉当りの病斑面積率) - (処理区1葉当りの病斑面積率)

防除価＝

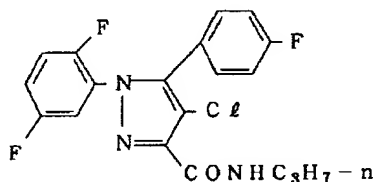
(無処理区1葉当りの病斑面積率)

×100 (%)

【0051】＜比較試験例1＞特開平8-12654号に記載される下記化合物を用い、試験例1と同様にいもち病菌に対する殺菌効果を試験した。結果を表-4に記載する。

【0052】

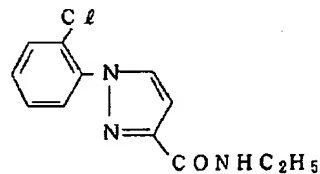
【化6】



【0055】＜比較試験例3＞特開昭63-91373号に記載される下記化合物を用い、試験例1と同様にいもち病菌に対する殺菌効果を試験した。結果を表-4に記載する。

【0056】

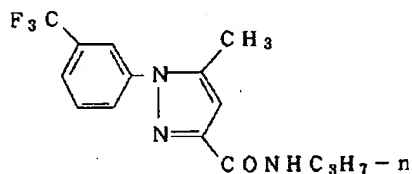
【化8】



【0053】＜比較試験例2＞特開平1-283274号に記載される下記化合物を用い、試験例1と同様にいもち病菌に対する殺菌効果を試験した。結果を表-4に記載する。

【0054】

【化7】



【0057】

【表17】

表 - 4

化合物No.	濃度 (ppm)	防除価 (%)
2	500	100
6	500	100
7	500	100
8	500	100
9	500	100
10	500	100
11	500	95
12	500	100
14	500	100
15	500	100
16	500	100
17	500	100
18	500	100
19	500	100
23	500	100
24	500	100
27	500	87
29	500	100

32	500	100
33	500	100
35	500	100
36	500	100
37	500	100

【0058】

【表18】

表-4 (続き)

化合物No.	濃度 (ppm)	防除価 (%)
38	500	100
39	500	97
42	500	94
43	500	98
44	500	100
45	500	100
46	500	100
47	500	100
48	500	100
49	500	100
50	500	100
51	500	100
52	500	100
53	500	100
54	500	100
55	500	100
比較例1	500	0

【0059】

【表19】

表-4 (続き)

化合物No.	濃度 (ppm)	防除価 (%)
56	500	100
57	500	100
58	500	100
59	500	100
60	500	100
61	500	98
66	500	98
67	500	100
69	500	100
70	500	95
71	500	90
73	500	100
74	500	100
75	500	100
76	500	100
77	500	100

78	500	100
79	500	100
82	500	100
83	500	100
84	500	100
90	500	100
91	500	100

【0060】

【表20】

表-4 (続き)

化合物No.	濃度 (ppm)	防除価 (%)
92	500	100
97	500	100
115	500	100
117	500	100
119	500	100
120	500	100
122	500	100
124	500	100
125	500	100
126	500	100
128	500	100
129	500	100
131	500	100
132	500	100
比較例2	500	0
比較例3	500	0

【0061】<試験例2> トマト疫病に対する殺菌効果

直径6cmの樹脂製ポットで、1ポット当り3株のイネ（品種：レッドチェリー）を育成した。製剤例1の処方に従って製剤した本発明の農園芸用殺菌剤（水和剤）を水で所定濃度に希釈し、上記のイネ（3～4葉期）に1ポット当り10mlの割合で茎葉散布した。散布した薬液を風乾した後のイネに、トマト切葉上で培養したトマト疫病菌（*Phytophthora infestans*）の遊走子懸濁液（ 5.0×10^4 遊走子囊/ml）を噴霧接種し、25℃の温室に24時間保った。そ

の後、温室内（20～22℃）で4日間放置し、葉中に出現した病斑面積を測定し、下記基準で発病指数を判定し、下記式により防除価を算出した。結果を表-5に示す。

発病指数 0：無病斑
1：病斑面積1/3以下
3：病斑面積1/3～2/3
5：病斑面積2/3以上

【0062】

【数2】

$$\text{発病度 (\%)} = \frac{0 \times n_0 + 1 \times n_1 + 3 \times n_3 + 5 \times n_5}{5 (n_0 + n_1 + n_3 + n_5)} \times 100$$

n_x ：1ポット当りの、上記発病指数がxであるトマトの葉数

【0063】

【数3】

$$\text{防除価 (\%)} = \frac{\text{無処理区発病度} - \text{処理区発病度}}{\text{無処理区発病度}} \times 100$$

【0064】

【表21】

表 - 5

化合物No.	濃度 (ppm)	防除価 (%)
3	500	100
8	500	90
17	500	100
21	500	100
22	500	100
24	500	100
31	500	100
32	500	100
40	500	95
43	500	100
52	500	100
55	500	100
61	500	100
63	500	100
65	500	100
70	500	100
71	500	100
77	500	100
90	500	100
97	500	100
116	500	100
117	500	100
129	500	100

【0065】

【表22】

表 - 5

化合物No.	濃度 (ppm)	防除価 (%)
132	500	100

【0066】

【発明の効果】本発明の1-置換-ピラゾール-3-カ

ルボキサミド誘導体は、各種の植物病原菌に対して優れた防除効果を有し、農園芸用殺菌剤として有用である。